

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. November 2002 (14.11.2002)

Nachveröffentlicht

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/090414 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/54,
C09D 201/02, 5/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/04933

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Mai 2002 (04.05.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 22 390.0 9. Mai 2001 (09.05.2001) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1, 48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BAUMGART, Hubert [DE/DE]; Am Dornbusch 44 a, 48163 Münster (DE). GESSNER, Michael, A. [US/US]; 5494 Fox Ridge Drive, West Bloomfield, MI 48322 (US). OERMAN, Bruce [US/US]; 36444 Suffolk, Clinton Township, MI 48035 (US). HARRIS, Paul, J. [US/US]; 55814 Powder Horn Drive, West Bloomfield, MI 48322 (US).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).

3 PAT 00223

(54) Title: THERMALLY CURABLE, THIXOTROPIC BLENDS CONTAINING CARBAMATE AND/OR ALLOPHANATE GROUPS

(54) Bezeichnung: CARBAMAT- UND/ODER ALLOPHANATGRUPPEN ENTHALTENDE, THERMISCH HÄRTBARE, THIXOTROPE GEMISCHTE

(57) Abstract: The invention relates to thermally curable, thixotropic blends containing carbamate and/or allophanate groups, comprising (A) at least one oligomer and/or polymer, selected from the group consisting of allophanate groups, carbamate groups, as well as oligomers and polymers containing carbamate and allophanate groups, and (B) at least one thixotropic agent, selected from the group consisting of urea derivatives, produced by reacting at least one amine and/or water with at least one isocyanate in the presence of at least one amino resin. The invention also relates to a method for producing said blends and to their use as coating substances, adhesives and sealants.

(57) Zusammenfassung: Carbamat- und/oder Allophanatgruppen enthaltende, thermisch härtbare, thixotrope Gemische. Zusammenfassung: Carbamat- und/oder Allophanatgruppen enthaltende, thermisch härtbare, thixotrope Gemische, enthaltend (A) mindestens ein Oligomer und/oder Polymer, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Allophanatgruppen, Carbamatgruppen sowie Carbamat- und Allophanatgruppen enthaltenden Oligomeren und Polymeren, und (B) mindestens ein Thixotropierungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Harnstoffderivaten, herstellbar durch Umsetzung mindestens eines Amins und/oder von Wasser mit mindestens einem Isocyanat mindestens ein Thixotropierungsmittel, in der Gegenwart mindestens eines Aminoplastharzes; Verfahren zur Herstellung der Gemische und ihre Verwendung als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen.

WO 02/090414 A1

Carbamat- und/oder Allophanatgruppen enthaltende, thermisch härtbare, thixotrope Gemische

Die Erfindung betrifft neue, Carbamat- und/oder Allophanatgruppen
5 enthaltende, thermisch härtbare, thixotrope Gemische. Außerdem betrifft
die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung der neuen Carbamat-
und/oder Allophanatgruppen enthaltenden, thermisch härtbaren,
thixotropen Gemische. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die
Verwendung der neuen, Carbamat- und/oder Allophanatgruppen
10 enthaltenden, thermisch härtbaren, thixotropen Gemische als
Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen. Vor allem betrifft
die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen, Carbamat-
und/oder Allophanatgruppen enthaltenden, thermisch härtbaren,
thixotropen Beschichtungsstoffe als Klarlack, insbesondere zur
15 Herstellung von Klarlackierungen im Rahmen von farb- und/oder
effektgebenden Mehrschichtlackierungen.

Thixotropierungsmittel und sie enthaltende Beschichtungsstoffe sind seit
langem bekannt.

20

Mit dem Einsatz von Thixotropierungsmitteln in Beschichtungsstoffen soll
unter anderem die Applikation von vergleichsweise dicken Lackschichten
ermöglicht werden, ohne daß es zu störender "Läuferbildung" kommt.
Insbesondere im Fall von nichtwässrigen Lacken, die ein
25 Thixotropierungsmittel auf Basis von Harnstoffderivaten enthalten, werden,
jedenfalls bei hohen Feststoffgehalten, Lackoberflächen erhalten, die
hinsichtlich ihres optischen Erscheinungsbildes (insbesondere Verlauf und
Glanz) unbefriedigend sind und zudem aber auch zu nicht ausreichend
schwitzwasserresistenten (Weißanlaufen durch Wassereinlagerung)
30 Lackierungen führen. Thixotropierungsmittel auf Basis von Kieselsäuren

liefern Beschichtungsstoffe, welche ebenfalls hinsichtlich dem Verlauf nicht befriedigen.

Wesentliches Merkmal von Thixotropierungsmitteln ist, daß die Viskosität
5 eines damit hergestellten Lackes von der Vorgeschichte des Fließens
abhängt und/oder daß die Thixotropierungsmittel strukturviskos sind, i.e.,
daß die Viskosität des Lackes mit steigender Scherbeanspruchung
abnimmt. Ausgehend von einer Grundviskosität nimmt während einer
Scherbeanspruchung die Viskosität ab und geht nach Beendigung der
10 Scherbeanspruchung erst allmählich auf den Ausgangswert zurück. Ein
thixotropes Gel beispielsweise verflüssigt sich durch Eintrag mechanischer
Energie (Rühren oder dergleichen) und verfestigt sich nach Abschluß des
Energieeintrags erst allmählich wieder. Strukturviskose bzw. thixotrope
Eigenschaften sind für die Lackverarbeitung vorteilhaft. Insbesondere
15 kann die Neigung zur Läuferbildung bei Auftrag eines Lackes mit hoher
Naßschichtdicke kontrolliert und reduziert werden. Andererseits dürfen
Thixotropierungsmittel die optischen und chemischen Eigenschaften eines
damit hergestellten fertigen Überzuges nicht negativ beeinflussen.
Thixotropierungsmittel sind in aller Regel partikulär und in einem
20 Beschichtungsstoff, sei es wäßrig oder nichtwäßrig, dispergiert. Im Falle
der Hamstoffderivate sind dies nadelförmige, zum Teil helixartig verdrehte
Kristalle, wobei vorzugsweise eine Teilchengrößenverteilung zwischen 0,1
 μm und 6 μm (95-99% der Teilchen, bezogen auf das Volumen)
eingerichtet ist und 80% der Kristalle (bezogen auf die Anzahl) kleiner als
25 2 μm sind.

Beschichtungsstoffe, die Allophanatgruppen enthaltende Bestandteile
umfassen, sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 198 39 453 A 1
bekannt. Diese Beschichtungsstoffe sind breit anwendbar und
30 hervorragend für das Naß-in-naß-Verfahren zur Herstellung farb- und/oder
effektgebender Mehrschichtlackierungen geeignet. Die aus den

Beschichtungsstoffen hergestellten Lackierungen haben eine hohe Verträglichkeit mit anderen Lackierungen und sind kratzfest und witterungsstabil. Die Ausrüstung dieser bekannten Beschichtungsstoffe mit Thixotropierungsmitteln wird in der deutschen Patentanmeldung nicht
5 beschrieben.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 00/31194 sind Thixotropierungsmittel bekannt, die Harnstoffderivate und Polymere mit seitenständigen oder endständigen Carbamatgruppen enthalten. Die
10 Harnstoffderivate können durch Umsetzung von Monoaminen mit Polyisocyanaten in der Gegenwart dieser Polymeren hergestellt werden. Die mit den Thixotropierungsmitteln ausgerüsteten Beschichtungsstoffe können auch oberflächenaktive oder grenzflächenaktive Substanzen (surfactants; vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme
15 Verlag, Stuttgart, New York, Seite 271, »Grenzflächenaktive Stoffe«) enthalten. Nach Example 1, Seite 23, Zeile 22, internationalen Patentanmeldung wird ein Silicon-Glykol-Copolymer (Worlee ® 315) verwendet. Die Thixotropierungsmittel verbessern das thixotrope Verhalten der hiermit ausgerüsteten Beschichtungsstoffe und
20 unterdrücken wirksam die Läuferneigung. Die hieraus hergestellten Lackierungen weisen einen hohen Glanz und eine hohe Härte auf.

Aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 46 048 A 1 sind Beschichtungsstoffe bekannt, die als Bindemittel mindestens ein
25 seitenständige und/oder endständige Carbamatgruppen enthaltendes Harz, herstellbar indem man ein mindestens eine Hydroxylgruppe enthaltendes Harz mit Phosgen zu einem mindestens eine Chlorformiatgruppe enthaltenden Harz umsetzt, wonach man dieses Harz mit Ammoniak, primären Aminen und/oder sekundären Aminen umsetzt,
30 enthalten. Außer den üblichen und bekannten Vernetzungsmitteln für die thermische Härtung können die Beschichtungsstoffe noch zahlreiche

unterschiedliche Additive oder Zusatzstoffe enthalten. So werden neben zahlreichen Zusatzstoffen anderen Sag control agents (Thixotropierungsmittel), wie Harnstoffe und/oder modifizierte Harnstoffe oder Kieselsäuren, wie sie beispielsweise in den eingangs genannten Literaturstellen EP 0 192 304 A 1, DE 23 59 923 A 1, DE 18 05 693 A 1, WO 94/22968, DE 27 51 761 C 2, WO 97/12945 und "farbe + lack", 11/1992, Seiten 829 ff., beschrieben werden, genannt. Genaue Angaben, in welchen Mengen diese Additive verwendet werden sollen, fehlen. Es wird lediglich angegeben, daß die Additive in üblichen und bekannten, wirksamen Mengen zugesetzt werden, welche je nach Additiv bei 0,001 bis 500 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen Harz und Vernetzungsmitteln liegen. In den Beispielen werden diese Zusatzstoffe indes nicht verwendet. die bekannten Beschichtungsstoffe weisen zahlreiche Vorteile auf, die aber auf die speziellen Carbamatgruppen enthaltenden Harze oder Bindemittel zurückzuführen sind.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 00/37520 sind Harnstoffderivate, herstellbar durch Umsetzung mindestens eines Amins mit mindestens einem Polyisocyanat in der Gegenwart mindestens eines Aminoplastharzes, als Thixotropierungsmittel bekannt. Die Thixotropierungsmittel sollen universell einsetzbar sein. Ihre Verwendung in Carbamat- und/oder Allophanatgruppen enthaltenden, thermisch härtbaren, thixotropen Gemischen wird in der internationalen Patentanmeldung nicht beschrieben. Der Patentanmeldung läßt sich auch nicht entnehmen, ob - und wenn ja - inwieweit die Thixotropierungsmittel die Kratzfestigkeit von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen beeinflußt, die aus den betreffenden thixotropen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungen hergestellt werden.

Die bisher bekannten, Carbamatgruppen enthaltenden, thermisch härtbaren, thixotropen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und

Dichtungsmassen, insbesondere die Klarlacke, weisen somit eine Reihe von technischen Vorteilen auf, die es bei ihrer Weiterentwicklung zu erhalten gilt. Trotz des erreichten hohen technologische Niveaus lassen die aus den bisher bekannten, Carbamatgruppen enthaltenden, thermisch
5 härtbaren, thixotropen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen hergestellten Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen in ihrer Kratzfestigkeit und in ihrem Reflow-Verhalten noch zu wünschen übrig.

- 10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue, Carbamat- und/oder Allophanatgruppen enthaltende, thermisch härtbare, thixotrope Gemische bereitzustellen, die als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen verwendbar sind, wobei diese das hohe technologische Niveau des Standes der Technik erreichen, wenn nicht gar übertreffen
15 sollen. Außerdem sollen die neuen Carbamat- und/oder Allophanatgruppen enthaltenden, thermisch härtbaren, thixotropen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen liefern, die das hohe technologische Niveau des Standes der Technik erreichen, wenn nicht gar übertreffen,
20 und dabei auch noch eine hohe Kratzfestigkeit und ein sehr gutes Reflow-Verhalten aufweisen.

Demgemäß wurden die neuen, Carbamat- und/oder Allophanatgruppen enthaltenden, thermisch härtbaren, thixotropen Gemische gefunden,
25 enthaltend

- (A) mindestens ein Oligomer und/oder Polymer, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Allophanatgruppen, Carbamatgruppen sowie Carbamat- und Allophanatgruppen enthaltenden Oligomeren
30 und Polymeren, und

- (B) mindestens ein Thixotropierungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Harnstoffderivaten, herstellbar durch Umsetzung mindestens eines Amins und/oder von Wasser mit mindestens einem Isocyanat in der Gegenwart mindestens eines Aminoplastharzes.

Im folgenden werden die neuen, Carbamat- und/oder Allophanatgruppen enthaltenden, thermisch härtbaren, thixotropen Gemische als "erfindungsgemäße Gemische" bezeichnet.

Weitere erfindungsgemäße Gegenstände, Verfahren und Verwendungen gehen aus der Beschreibung hervor.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrundelag, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Gemische gelöst werden konnte. Insbesondere überraschte, daß die aus den erfindungsgemäßen Gemischen hergestellten Beschichtungen, Klebstoffe und Dichtungen, insbesondere Beschichtungen, bei einer hohen Härte eine hohe Kratzfestigkeit und ein sehr gutes Reflow-Verhalten aufwiesen, weil Härte und Kratzfestigkeit häufig gegenläufige Parameter sind.

Hier und im folgenden werden unter Polymeren Stoffe verstanden, die im statistischen Mittel mindestens 10 Monomereinheiten im Molekül enthalten. Unter Oligomeren werden Stoffe verstanden, die im statistischen Mittel 3 bis 15 Monomereinheiten im Molekül enthalten. Ergänzend wird zu diesen Begriffen auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Oligomere«, Seite 425, verwiesen.

Die erfindungsgemäßen Gemische enthalten in einer ersten erfindungsgemäßen Variante mindestens ein Oligomer und/oder Polymer (A), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Allophanatgruppen oder Allophanatgruppen und Carbamatgruppen enthaltenden Oligomeren und
5 Polymeren.

Vorzugsweise werden Oligomere und/oder Polymere (A) verwendet, die im statistischen Mittel mindestens eine Allophanatgruppe und bevorzugt mindestens zwei, besonders bevorzugt mindestens drei und insbesondere
10 mindestens vier Allophanatgruppen im Molekül enthalten.

Ebenso werden Oligomere und/oder Polymere (A) vorzugsweise verwendet, die im statistischen Mittel mindestens eine Allophanatgruppe und mindestens eine Carbamatgruppe sowie bevorzugt mindestens zwei,
15 besonders bevorzugt mindestens drei und insbesondere mindestens vier Allophanatgruppen und mindestens eine Carbamatgruppe, insbesondere mindestens zwei Carbamatgruppen, im Molekül enthalten.

Die Carbamatgruppen enthaltenden Oligomeren und/oder Polymere (A)
20 enthalten im statistischen Mittel vorzugsweise mindestens eine Carbamatgruppe und bevorzugt mindestens zwei, besonders bevorzugt mindestens drei und insbesondere mindestens vier Carbamatgruppen im Molekül.

25 Die erfindungsgemäßen Gemische enthalten mindestens ein Thixotropierungsmittel (B), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Hamstoffderivaten, herstellbar durch Umsetzung mindestens eines Amins mit mindestens einem Isocyanat in der Gegenwart von Aminoplastharzen.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Gemische mindestens eine, insbesondere eine, Kieselsäure als Thixotropierungsmittel (C) enthalten.

- 5 Die erfindungsgemäßen Gemische können außerdem noch mindestens ein Netzmittel (D) enthalten.

- Der Gehalt der erfindungsgemäßen Gemische an den Oligomeren und Polymeren (A) kann sehr breit variieren und richtet sich nach den
- 10 Erfordernissen des jeweiligen Verwendungszwecks. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Gemische die Oligomeren und Polymeren (A) in einer Menge von, jeweils bezogen auf den Festkörper des erfindungsgemäßen Gemischs, 10 bis 98, bevorzugt 12 bis 95, besonders bevorzugt 14 bis 92, ganz besonders bevorzugt 16 bis 90 und
- 15 insbesondere 18 bis 88 Gew.-%.

- Hier und im folgenden wird unter Festkörper die Summe der Bestandteile des jeweiligen erfindungsgemäßen Gemischs verstanden, die nach der thermischen Härtung die Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen
- 20 aufbauen.

- Desgleichen kann der Gehalt der erfindungsgemäßen Gemische an den Thixotropierungsmitteln (B) sehr breit variieren. Auch er richtet sich nach den Erfordernissen des jeweiligen Verwendungszwecks. Vorzugsweise
- 25 enthalten die erfindungsgemäßen Gemische die Thixotropierungsmittel (B), in einer Menge von, jeweils bezogen auf den Festkörper des erfindungsgemäßen Gemischs, 0,1 bis 5, bevorzugt 0,2 bis 4,5, besonders bevorzugt 0,3 bis 4, ganz besonders bevorzugt 0,4 bis 3,5 und insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-%.

Sofern verwendet, sind die Thixotropierungsmittel (C) in den erfindungsgemäßen Gemischen in einer Menge von, jeweils bezogen auf das erfindungsgemäße Gemisch, 0,1 bis 10, bevorzugt 0,2 bis 9, besonders bevorzugt 0,3 bis 8, ganz besonders bevorzugt 0,4 bis 7 und
5 insbesondere 0,5 bis 6 Gew.-% enthalten.

Sofern verwendet, sind die Netzmittel (D) in den erfindungsgemäßen Gemischen vorzugsweise in einer Menge von, jeweils bezogen auf den Festkörper des erfindungsgemäßen Gemischs, 0,01 bis 5, bevorzugt 0,02
10 bis 4, besonders bevorzugt 0,03 bis 3, ganz besonders bevorzugt 0,04 bis 2 insbesondere 0,05 bis 1 Gew.-% enthalten.

Geeignete Oligomere und Polymere (A) entstammen den Polymerklassen der statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebauten linearen
15 und/oder verzweigten und/oder kammartig aufgebauten (Co)Polymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren, oder Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze. Zu diesen Begriffen wird ergänzend auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457, »Polyaddition« und
20 »Polyadditionsharze (Polyaddukte)«, sowie Seiten 463 und 464, »Polykondensate«, »Polykondensation« und »Polykondensationsharze« verwiesen.

Beispiele gut geeigneter (Co)Polymerisate (A) sind
25 (Meth)Acrylatcopolymerisate und partiell verseifte Polyvinylester, insbesondere (Meth)Acrylatcopolymerisate.

Beispiele gut geeigneter Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze (A) sind Polyester, Alkyde, Polyurethane,
30 Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, Polyharnstoffe, Polyamide oder Polyimide.

Ganz besonders bevorzugt entstammen die Oligomeren und/oder Polymeren (A) der Polymerklassen der (Meth)acrylatcopolymerisate.

- 5 Allophanatgruppen enthaltende Oligomere und Polymere (A), die den vorstehend genannten Polymerklassen entstammen, sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 198 39 453 A 1, Seite 2, Zeile 65, bis Seite 6, Zeile 34, und Seite 7, Zeilen 25 bis 53, bekannt.
- 10 Carbamatgruppen enthaltenden Oligomere und Polymere (A), die den vorstehend genannten Polymerklassen entstammen, und Verfahren zu ihrer Herstellung sind aus den Patentanmeldungen
- EP 0 594 068 A 1, Seite 2, Zeile 45, bis Seite 4, Zeile 27, Seite 5,
15 Zeile 36 bis 57, und Seite 7, Zeilen 1 bis 22,
 - EP 0 594 142 A 1, Seite 3, Zeile 1, bis Seite 4, Zeile 37, Seite 5, Zeile 49, bis Seite 6, Zeile 12, und Seite 7, Zeilen 5 bis 26,
 - 20 - EP 0 675 141 B 1, Seite 2, Zeile 44, bis Seite 5, Zeile 15, Seite 8, Zeile 5, bis Seite 10, Zeile 41,
 - WO 94/10211, Seite 4, Zeile 18, bis Seite 8, Zeile 8, Seite 12, Zeile 30, bis Seite 14, Zeile 36, Seite 15, Zeile 35, bis Seite 17, Zeile 32,
25 und Seite 18, Zeile 16, bis Seite 19, Zeile 30, und
 - DE 199 46 048 A 1

bekannt.

- Bevorzugt werden die Oligomeren und/oder Polymeren (A) hergestellt, indem man ein Monomergemisch, das mindestens eine olefinisch ungesättigte Carbonsäure, beispielsweise Methacrylsäure enthält, in der Gegenwart eines Glycidylesters der Versatic ®-Säure (vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York, 1998 »Versatic ®-Säuren«, Seiten 605 und 606) copolymerisiert, wonach man das resultierende hydroxylgruppenhaltige (Meth)Acrylatcopolymerisat mit mindestens einem Alkylurethan umsetzt. Oder aber hydroxylgruppenhaltige (Meth)Acrylatcopolymerisate werden mit Phosgen in Chlorformiatgruppen enthaltende (Meth)Acrylatcopolymerisate umgewandelt, wonach die Chlorformiatgruppen mit Ammoniak oder primären Aminen zu Carbamatgruppen umgesetzt werden.
- Vorzugsweise weisen die Oligomeren und Polymeren (A) ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 600 bis 20.000, bevorzugt 800 bis 15.000, besonders bevorzugt 1.000 bis 10.000, ganz besonders bevorzugt 1.200 bis 8.000 und insbesondere 1.200 bis 6.000 Dalton auf.
- Die Oligomeren und Polymeren (A) können durch den Einbau dispergierender Gruppen wasserlöslich oder -dispergierbar gemacht werden. Beispiele geeigneter dispergierender Gruppen sind Anionen bildende Gruppen, wie Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen, oder anionische Gruppen, wie Carboxylat-, Sulfonat- oder Phosphonatgruppen, Kationen bildende Gruppen, wie primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, oder kationische Gruppen, beispielsweise Ammoniumgruppen, wie primäre sekundäre, tertiäre oder quaternäre Ammoniumgruppen, Sulfoniumgruppen und Phosphoniumgruppen, oder Polyalkylenoxidgruppen, wie Polyethylenoxidgruppen, die seitenständig, endständig und/oder kettenständig in die Oligomeren und Polymeren (A) eingebaut werden.

können (vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Wasserdispersierbare Bindemittel«, Seite 619, und »Wasserlösliche Bindemittel«, Seite 626 und 625).

- 5 Die Thixotropierungsmittel (B) werden ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Harnstoffderivaten, herstellbar durch Umsetzung mindestens eines Amins und/oder von Wasser mit mindestens einem Isocyanat, in der Gegenwart mindestens eines Aminoplastharzes. Vorzugsweise werden zu deren Herstellung die Amine verwendet.

10

Vorzugsweise werden die Amine aus der Gruppe, bestehend aus acyclischen aliphatischen, aliphatisch-aromatischen, cycloaliphatischen, aliphatisch-cycloaliphatischen und cycloaliphatisch-aromatischen primären und sekundären Monoaminen und Polyaminen, ausgewählt.

15

- Beispiele geeigneter Monoamine sind aus den eingangs genannten Patentanmeldungen und Patenten, insbesondere aus den deutschen Patentanmeldungen DE 199 24 172 A 1, Seite 3, Zeilen 3 bis 10, oder DE 199 24 171 A 1, Seite 3, Zeilen 35 bis 42, oder den internationalen Patentanmeldungen WO 00/31194, Seite 11, Zeilen 14 bis 29, und WO 00/37520, Seite 3, Zeile 15, bis Seite 4, Zeile 5, bekannt. Besonders bevorzugt werden Methoxypropylamin, Benzylamin und/oder n-Hexylamin verwendet.

- 25 Die Polyamine enthalten im statistischen Mittel mindestens zwei primäre und/oder sekundäre Aminogruppen im Molekül. Beispiele geeigneter Polyamine sind aus der internationalen Patentanmeldung WO 00/37520, Seite 4, Zeilen 6 bis 19, bekannt.

- 30 Als Isocyanate kommen Monoisocyanate und Polyisocyanate in Betracht. Die Monoisocyanate werden für die Umsetzung mit den Polyaminen und

die Polyisocyanate für die Umsetzung mit den Monoaminen eingesetzt. Vorzugsweise werden die Polyisocyanate und die Monoamine für die Herstellung der Thixotropierungsmittel (B) verwendet.

- 5 Beispiele geeigneter Monoisocyanate sind aus der internationalen Patentanmeldung WO 00/37520, Seite 4, Zeile 21, bis Seite 5, Zeile 2, bekannt.

Vorzugsweise werden Polyisocyanate verwendet, die im statistischen
10 Mittel mindestens 1,8, bevorzugt mindestens 2 und insbesondere 2 Isocyanatgruppen im Molekül aufweisen. Beispiele geeigneter Polyisocyanate und Diisocyanate werden in den internationalen Patentanmeldungen WO 00/31194, Seite 11, Zeile 30, bis Seite 12, Zeile 26, und WO 00/37520, Seite 5, Zeile 4, bis Seite 6, Zeile 27, oder den
15 deutschen Patentanmeldungen DE 199 24 172 A 1, Seite 3, Zeilen 11 bis 23, DE 199 24 170 A 1, Spalte 3, Zeile 61, bis Spalte 6, Zeile 68, oder DE 199 24 171 A 1, Seite 3, Zeilen 43, bis Seite 5, Zeile 34, im Detail beschrieben. Besonders bevorzugt werden Hexamethylendiisocyanat und/oder seine Oligomeren, insbesondere Trimeren, verwendet.

20

Als Aminoplastharze kommen grundsätzlich alle formaldehydhaltigen Harze in Betracht, wie sie auf dem Gebiet der Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen üblicherweise als Vernetzungsmittel verwendet werden. Vorzugsweise werden Melaminharze eingesetzt.

25

Beispiele geeigneter Aminoplastharze werden in Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seite 29, »Aminoharze«, dem Lehrbuch „Lackadditive“ von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 242 ff., dem Buch „Paints, Coatings and
30 Solvents“, second completely revised edition, Edit. D. Stoye und W. Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 80 ff., dem

amerikanischen Patent US 4 710 542 A oder den Patentanmeldungen EP 0 245 700 A 1 oder WO 00/37520, Seite 3, Zeilen 1 bis 13, sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry", in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben.

Die Umsetzung der Amine oder von Wasser, insbesondere der Amine, mit den Isocyanaten weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt wie in der internationalen Patentanmeldung WO 00/37520, Seite 6, Seite 29, bis Seite 8, Zeile 14, und Seite 9, Zeile 28, bis Seite 10, Zeile 32, beschrieben. Für die Herstellung der Harnstoffderivate (B) im Tonnenmaßstab ist das aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 03 283 A 1 bekannte Verfahren, bei dem ein In-line-Dissolver als Mischaggregat verwendet wird, von Vorteil. Dabei kann das Gewichtsverhältnis von Aminoplastharz zu Thixotropierungsmittel (B) 100 : 1, vorzugsweise 90 : 1, bevorzugt 80 : 1, besonders bevorzugt 70 : 1, ganz besonders bevorzugt 60 : 1 und insbesondere 50 : 1 betragen.

Aminoplastharze, die in dieser Weise hergestellte Thixotropierungsmittel (B) enthalten, sind üblich und bekannt und werden beispielsweise unter der Marke Setamine ® XL 1268 von der Firma Akzo Nobel vertrieben.

Die als Thixotropierungsmittel (C) verwendeten Kieselsäuren werden aus der Gruppe, bestehend aus modifizierten pyrogenen, hydrophilen und hydrophoben, transparente Kieselsäuren, ausgewählt. Besonders bevorzugt werden hydrophobe pyrogene Siliziumdioxide verwendet, deren Agglomerate und Aggregate eine kettenförmige Struktur haben und die durch die Flammenhydrolyse von Siliziumtetrachlorid in einer Knallgasflamme herstellbar sind. Diese werden beispielweise von der Firma Degussa unter der Marke Aerosil ® vertrieben. Besonders

bevorzugt werden auch gefällte Wassergläser, wie Nanohektorite, die beispielsweise von der Firma Südchemie unter der Marke Optigel ® oder von der Firma Laporte unter der Marke Laponite ® vertrieben werden, verwendet. Weitere Beispiele geeigneter Kieselsäuren sind aus der
5 deutschen Patentanmeldung DE 199 24 172 A 1, Seite 3, Zeilen 28 bis 32, bekannt.

Die Netzmittel (D) werden aus der Gruppe, bestehend aus Siloxanen, fluorhaltigen Verbindungen, Carbonsäurehalbestern,
10 Phosphorsäureestern, Polyacrylsäuren und deren Copolymeren sowie Polyurethanen, ausgewählt. Vorzugsweise werden Polyurethane verwendet. Besondere Vorteile weisen die in der deutschen Patentanmeldung DE 199 24 171 A 1, Seite 2, Zeile 63, bis Seite 3, Zeile 24, beschriebenen Netzmittel (D) auf. Weitere gut geeignete Netzmittel
15 werden unter den Handelsbezeichnungen Disperbyk® 161 von der Firma Byk, Borchigen® von der Firma Bayer AG und Tego Disperse® 710 von der Firma Tego Chemie Services vertrieben.

Die erfindungsgemäßen Gemische können mindestens ein
20 Vernetzungsmittel enthalten, das im statistischen Mittel mindestens zwei zu Carbamat- und Allophanatgruppen komplementäre reaktive funktionelle Gruppen im Molekül aufweist. Die betreffenden erfindungsgemäßen Gemische sind dann fremdvernetzend.

25 Alternativ zu den Vernetzungsmitteln oder zusätzlich zu diesen können Oligomere und Polymere (A) eingesetzt werden, die im statistischen Mittel mindestens eine, insbesondere mindestens zwei, zu Carbamat- und Allophanatgruppen komplementäre reaktive funktionelle Gruppen im Molekül aufweisen. Die betreffenden erfindungsgemäßen Gemische sind
30 dann partiell oder vollständig selbstvernetzend.

Beispiele geeigneter komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen sind N-Methylolgruppen und N-Methylolethergruppen, vorzugsweise die Methyl-, Ethyl-, n-Propyl und/oder n-Butylether.

- 5 Darüber hinaus können die Oligomeren und Polymeren (A) weitere reaktive funktionelle Gruppen enthalten, die mit anderen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen als den vorstehend genannten Vernetzungsreaktionen eingehen können. Beispiele geeigneter reaktiver funktioneller Gruppen sind isocyanatreaktive funktionelle Gruppen, wie
- 10 Thiol-, Hydroxyl- und/oder primäre und/oder sekundäre Aminogruppen, insbesondere Hydroxylgruppen, oder epoxidreaktive Gruppen wie die Aminogruppen oder Carboxylgruppen. Vorzugsweise werden Hydroxylgruppen verwendet.
- 15 Der Gehalt der Oligomeren und/Polymere (A) an den weiteren reaktiven funktionellen Gruppen kann sehr breit variieren. Vorzugsweise liegt ihre Hydroxylzahl bei 20 bis 120, bevorzugt 25 bis 110, besonders bevorzugt 30 bis 100, ganz besonders bevorzugt 35 bis 90 und insbesondere 40 bis 80 mg KOH/g. Die Säurezahl oder Aminzahl betragen vorzugsweise 5 bis
- 20 100, bevorzugt 10 bis 95, besonders bevorzugt 15 bis 90, ganz besonders bevorzugt 20 bis 85 und insbesondere 25 bis 80 mg KOH/g.

Demnach handelt es sich bei den Vernetzungsmitteln um die vorstehend beschriebenen Aminoplastharze, insbesondere Melaminharze.

- 25 Vorzugsweise werden sie in den erfindungsgemäßen Gemischen in den in der deutschen Patentschrift DE 199 24 171 A 1 auf Seite 8, Zeilen 48 bis 57, angegebenen Mengen verwendet, wobei die Menge, die durch die vorstehend beschriebenen Mischungen aus Aminoplastharzen und Thixotropierungsmitteln (B) eingetragen werden, einzurechnen sind.

Zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Vernetzungsmitteln können weitere Vernetzungsmittel verwendet werden, insbesondere, wenn die Oligomeren und/oder Polymeren noch die vorstehend beschriebenen weiteren reaktiven funktionellen Gruppen enthalten. Beispiele geeigneter weiterer Vernetzungsmittel sind aus den deutschen Patentanmeldungen DE 199 24 171 A 1, Seite 7, Zeile 38, bis Seite 8, Zeile 35, und Seite 8, Zeilen 43 bis 47, oder DE 199 24 172 A 1, Seite 5, Zeile 22, bis Seite 6, Zeile 50, und Seite 6, Zeilen 58 bis 61, bekannt. Vorzugsweise werden die der beschriebenen blockierten, teilblockierten oder unblockierten Polyisocyanate verwendet. Demnach kann es sich bei den erfindungsgemäßen Gemischen um Einkomponenten- oder um Zwei- oder Mehrkomponentensysteme handeln.

Vorzugsweise sind die Vernetzungsmittel insgesamt in den erfindungsgemäßen Gemischen in einer Menge von, bezogen auf das erfindungsgemäße Gemisch, 5 bis 70, bevorzugt 10 bis 65, besonders bevorzugt 15 bis 60, ganz besonders bevorzugt 20 bis 55 und insbesondere 20 bis 50 Gew.-% enthalten. Hierbei empfiehlt es sich desweiteren, die Mengen an Vernetzungsmittel und Oligomeren und/oder Polymeren (A) so zu wählen, daß in den erfindungsgemäßen Gemischen das Verhältnis von reaktiven funktionellen Gruppen im Vernetzungsmittel und komplementären reaktiven funktionellen Gruppen in den Oligomeren und/oder Polymeren (A) zwischen 2 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1 : 1,5, besonders bevorzugt 1,2 : 1 bis 1 : 1,2 und insbesondere 1,1 : 1 bis 1 : 1,1 liegt. Darüber hinaus ist es von Vorteil, wenn das zusätzliche Vernetzungsmittel in geringeren Mengen als das Vernetzungsmittel angewandt wird. Vorzugsweise liegt das Mengenverhältnis von Vernetzungsmittel zu zusätzlichem Vernetzungsmittel bei 10 : 1, bevorzugt 8 : 1, besonders bevorzugt 6 : 1, ganz besonders bevorzugt 5 : 1 und insbesondere 4 : 1.

In einer bevorzugten Ausführung werden als Vernetzungsmittel Aminoplastharze eingesetzt, enthaltend die darin hergestellten Thixotropierungsmittel (B). Besonders bevorzugt werden Melaminharze verwendet. Insbesondere werden außer den oben genannten
5 Aminoplastharzen keine weiteren Vernetzungsmittel eingesetzt.

Außer den vorstehend beschriebenen Bestandteilen (A) und (B) sowie ggf. (C), (D) und Vernetzungsmitteln kann das erfindungsgemäße Gemisch noch mindestens einen Zusatzstoff enthalten.

10

Im Falle von pigmentierten erfindungsgemäßen Gemischen enthalten diese Pigmente und Füllstoffe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus üblichen und bekannten organischen und anorganischen farb- und/oder effektgebenden, elektrisch leitfähigen, magnetisch abschirmenden und
15 fluoreszierenden Pigmenten und üblichen und bekannten organischen und anorganischen Füllstoffen, die von den Thixotropierungsmittel (C) verschieden sind. Beispiele geeigneter Pigmente und Füllstoffe

Diese Pigmente und Füllstoffe werden verwendet, wenn die
20 erfindungsgemäßen Gemische als pigmentierte Klebstoffe und Dichtungsmassen sowie Beschichtungsmasse, wie Füller, Basislacke oder Unidecklacke, verwendet werden.

Zusatzstoffe, die sowohl in den pigmentierten als auch in den nicht
25 pigmentierten erfindungsgemäßen Gemischen verwendet werden können, sind aus den deutschen Patentanmeldungen DE 199 24 170 A 1, Spalte 13, Seite 6, bis Spalte 14, Zeile 2, DE 199 24 171 A 1, Seite 8, Zeile 65, bis Seite 9, Zeile 33, oder DE 198 39 453 A 1, Seite 6, Zeile 68, bis Seite 7, Seite 6, bekannt, wobei die Netzmittel (D) und die transparenten
30 Füllstoffe auf der Basis von Siliziumdioxid hier ausgenommen sind.

Weitere Beispiele geeigneter Zusatzstoffe sind Oligomere und/oder Polymere, die frei von Carbamat- und/oder Allophanatgruppen sind, den vorstehend beschriebenen Polymerklassen, insbesondere der Klasse der (Meth)Acrylatcopolymerisate, entstammen und die vorstehend
5 beschriebenen zusätzlichen reaktiven funktionellen Gruppen, insbesondere Hydroxylgruppen, enthalten. Geeignete Oligomere oder Polymere werden in den vorstehend genannten, die Oligomeren und Polymeren (A) betreffenden Patentanmeldungen oder in der deutschen Patentanmeldung DE 139 08 018 A 1, Seite 9, Zeile 31, bis Seite 11, Zeile
10 37, im Detail beschrieben. Besonders vorteilhaft sind die (Meth)Acrylatcopolymerisate, die Alkyl(meth)acrylate, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 2- und 3-Propyl(meth)acrylat und 3- und 4-n-Butyl(meth)acrylat, einpolymerisiert enthalten.

15 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Gemische weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt durch das Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile (A) und (B) oder (A), (B) und (C) und/oder (D) sowie gegebenenfalls der vorstehend beschriebenen Vernetzungsmittel und/oder Zusatzstoffe. Dabei können Mischaggregate,
20 wie Rührkessel, Dissolver, In-line-Dissolver, Rührwerksmühlen, statische Mischer, Zahnkranz-Dispergatoren oder Extruder, verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Gemische können je nach Verwendungszweck in organischen Lösemitteln gelöst und/oder dispergiert (non-aqueous
25 dispersions, NAD) oder als im wesentlichen oder völlig lösemittelfreie Gemische vorliegen. Die im wesentlichen oder völlig lösemittelfreie Gemische können in flüssiger Formen (100%-System) oder Pulverform vorliegen. Des weiteren können die erfindungsgemäßen Gemische in Wasser gelöst oder dispergiert vorliegen. Nicht zuletzt können die
30 pulverförmigen erfindungsgemäßen Gemische in der Form sogenannter Pulverslurries in Wasser dispergiert vorliegen. Vorzugsweise liegen die

erfindungsgemäßen Gemische in organischen Lösemitteln gelöst und/oder dispergiert vor.

Die erfindungsgemäßen Gemische eignen sich hervorragend als
5 Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen oder zu deren
Herstellung. Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe sind
hervorragend für die Herstellung von ein- oder mehrschichtigen, farb-
und/oder effektgebenden, elektrisch leitfähigen, magnetisch
abschirmenden oder fluoreszierenden Beschichtungen, wie
10 Füllerlackierungen, Basislackierungen oder Unidecklackierungen, oder
von ein- oder mehrschichtigen Klarlackierungen geeignet. Die
erfindungsgemäßen Klebstoffe sind hervorragend für die Herstellung von
Klebschichten, und die erfindungsgemäßen Dichtungsmassen sind
hervorragend für die Herstellung von Dichtungen geeignet.

15

Ganz besondere Vorteile resultieren bei der Verwendung der
erfindungsgemäßen Gemische als Klarlacke für die Herstellung von ein-
oder mehrschichtigen Klarlackierungen. Insbesondere werden die
erfindungsgemäßen Klarlacke zur Herstellung von farb- und/oder
20 effektgebenden Mehrschichtlackierungen nach dem naß-in-naß Verfahren
verwendet, bei dem ein Basislack, insbesondere ein Wasserbasislack, auf
die Oberfläche eines Substrats appliziert wird, wonach man die
resultierende Basislackschicht, ohne sie auszuhärten, trocknet und mit
einer Klarlackschicht überschichtet. Anschließend werden die beiden
25 Schichten gemeinsam gehärtet.

Methodisch weist die Applikation der erfindungsgemäßen
Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen keine
Besonderheiten auf, sondern kann durch alle üblichen
30 Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen,
Tauchen, Träufeln oder Walzen erfolgen. Vorzugsweise werden bei den

erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air-
5 Heißspritzen.

Als Substrate kommen all die in Betracht, deren Oberfläche durch die Anwendung von Hitze bei der Härtung der hierauf befindlichen Schichten nicht geschädigt wird. Vorzugsweise bestehen die Substrate aus Metallen,
10 Kunststoffen, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunden, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundene Baustoffen, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel, sowie Verbunden dieser Materialien.

15 Demnach sind die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen nicht nur für Anwendungen auf den Gebieten der Kraftfahrzeugserienlackierung und Kraftfahrzeugreparaturlackierungen hervorragend geeignet, sondern kommen auch für die Beschichtung, das Verkleben und das Abdichten von Bauwerken im Innen- und
20 Außenbereich und von Türen, Fenstern und Möbeln, für die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating und die Imprägnierung und/oder Beschichtung elektrotechnischer Bauteile, sowie für die Lackierung von weißer Ware, inklusive Haushaltsgeräte, Heizkessel und Radiatoren, in Betracht. Im Rahmen der industriellen
25 Lackierungen eignen sie sich für die Lackierung, das Verkleben oder das Abdichten praktisch aller Teile und Gegenstände für den privaten oder industriellen Gebrauch wie Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall, wie Schrauben und Muttern, Radkappen, Felgen, Emballagen, oder elektrotechnische Bauteile, wie Motorwicklungen oder
30 Transformatorwicklungen.

Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate können Grundierungen verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise aus Elektrotauchlacken hergestellt werden. Hierfür kommen sowohl anodische als auch kathodische Elektrotauchlacke, insbesondere aber kathodische Elektrotauchlacke, in Betracht. Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Kunststoffoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie mit einem Plasma oder mit Beflammen, unterzogen oder mit einer Hydrogrundierung versehen werden.

10

Auch die Härtung der applizierten erfindungsgemäßen Gemische weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten thermischen Methoden, wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen.

15

Die resultierenden erfindungsgemäßen Beschichtungen, insbesondere die erfindungsgemäßen ein- oder mehrschichtigen farb- und/oder effektgebenden Lackierungen und Klarlackierungen sind einfach herzustellen und weisen hervorragende optische Eigenschaften und eine sehr hohe Licht-, Chemikalien-, Wasser-, Schweißwasser- und Witterungsbeständigkeit auf. Insbesondere sind sie frei von Trübungen und Inhomogenitäten. Außerdem sind hart, flexibel und kratzfest. Sie weisen einen sehr gutes Reflow-Verhalten und eine hervorragende Zwischenschichthaftung zwischen Basislackierung und Klarlackierung und eine gute bis sehr gute Haftung zu üblichen und bekannten Autoreparaturlackierungen auf.

Die erfindungsgemäßen Klebschichten verbinden die unterschiedlichsten Substrate auf Dauer haftfest miteinander und haben eine hohe chemische und mechanische Stabilität auch bei extremen Temperaturen und/oder Temperaturschwankungen.

Desgleichen dichten die erfindungsgemäßen Dichtungen die Substrate auf Dauer ab, wobei sie eine hohe chemische und mechanische Stabilität auch bei extremen Temperaturen und/oder Temperaturschwankungen
5 sogar i. V. m. der Einwirkung aggressiver Chemikalien aufweisen.

Vor allem aber weisen die erfindungsgemäßen Beschichtungen eine hohe Steinschlagbeständigkeit auf, weswegen sie mit besonderem Vorteil auf dem Gebiet der Kraftfahrzeuglackierungen verwendet werden können.

10

Demzufolge weisen die auf den vorstehend aufgeführten technologischen Gebieten üblicherweise angewandten grundierten oder ungrundierten Substrate, die mit mindestens einer erfindungsgemäßen Beschichtung beschichtet, mit mindestens einer erfindungsgemäßen Klebschicht
15 verklebt und/oder mit mindestens einer erfindungsgemäßen Dichtung abgedichtet sind, bei einem besonders vorteilhaften anwendungstechnischen Eigenschaftsprofil eine besonders lange Gebrauchsdauer auf, was sie wirtschaftlich besonders attraktiv macht.

20 Beispiele

Herstellbeispiel 1

25 Die Herstellung eines Hydroxylgruppen enthaltenden Methacrylatcopolymerisats

In einem 4 Liter-Reaktor, ausgestattet mit einem Rührer, zwei Tropftrichtern als Zuläufe für die Monomermischung und die Initiatorlösung, Stickstoffeinleitungsrohr, Thermometer und Rückflußkühler
30 wurde 731 Gewichtsteile einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit mit einem Siedebereich von 158 bis 172 °C eingewogen und auf 140

°C aufgeheizt. Hiernach wurden eine Monomermischung aus 183 Gewichtsteilen n-Butylmethacrylat, 458 Gewichtsteilen Ethylhexylmethacrylat, 214 Gewichtsteilen Styrol, 183 Gewichtsteilen Hydroxyethylacrylat, 458 Gewichtsteilen 4-Hydroxybutylacrylat und 31
5 Gewichtsteilen Acrylsäure innerhalb von vier Stunden und eine Initiatorlösung von 153 Gewichtsteilen tert.-Butylperethylhexanoat in 92 Gewichtsteilen des vorstehend beschriebenen aromatischen Lösemittels innerhalb von 4,5 Stunden gleichmäßig in den Reaktor dosiert. Mit der
10 Dosierung der Monomermischung und der Initiatorlösung wurde gleichzeitig begonnen. Nach Beendigung der Zudosierung des Initiators wurde die Reaktionsmischung weitere zwei Stunden unter Rühren auf 140 °C erhitzt und danach abgekühlt. Die resultierende Harzlösung wies einen Feststoffgehalt von 65% auf (Umluftofen; eine Stunde; 130 °C).

15 Herstellbeispiel 2

Die Herstellung eines Chlorformiatgruppen enthaltenden Methacrylatcopolymerisats

20 700 Gewichtsteile der Harzlösung gemäß Herstellbeispiel 1 wurden mit 700 Gewichtsteilen Xylol verdünnt, um sie besser rührfähig zu machen. Die resultierende Mischung wurde in einem geeigneten Reaktor vorgelegt. Anschließend wurden unter Rühren bei Raumtemperatur während einer
Stunde 400 Gewichtsteile Phosgen zur Harzlösung zudosiert. Nach
25 30minütiger Nachreaktionszeit wurde der Grad der Umsetzung IR-spektroskopisch ermittelt. Hierbei waren keine Hydroxylgruppen mehr nachweisbar. Das überschüssige Phosgen wurde unter Vakuum abgetrennt. Anhand der Chlorwertbestimmung wurde ein Umsatz >90% festgestellt.

30

Herstellbeispiel 3

Die Herstellung des Carbamatgruppen enthaltenden Methacrylatcopolymerisats (A)

- 5 1450 Gewichtsteile der Chlorformiatgruppen enthaltenden Harzlösung gemäß Herstellbeispiel 2 wurden in einem geeigneten Reaktor vorgelegt. Anschließend wurden bei Raumtemperatur 61 Gewichtsteile Ammoniak in die Harzlösung eingeleitet, wobei Ammoniumchlorid ausfiel.
- 10 Die resultierende Harzlösung wurde nacheinander mit 500 Gewichtsteilen Wasser, 400 Gewichtsteilen Ethanol und 500 Gewichtsteilen Pentylacetat versetzt, um das ausgefallenen Ammoniumchlorid zu lösen und eine Phasentrennung hervorzurufen. Die resultierende Mischung wurde während einer Stunde bei Raumtemperatur gerührt und dann zur
- 15 Phasentrennung stehen gelassen. Nach erfolgter Phasentrennung wurde die wäßrige Phase abgetrennt, und die organische Phase wurde mit Natriumchlorid getrocknet.

- Die NMR-Analyse ergab, daß die Chlorformiatgruppen zu mehr als 80%
- 20 zu Carbamatgruppen umgesetzt waren. Die resultierende Lösung des Methacrylatcopolymerisats (A) wies einen Festkörpergehalt von 68,6 Gew.-% (Umluftofen; eine Stunde; 130 °C), eine Viskosität von 8,4 dPas (Original) und eine Viskosität von 5,6 dPas in 65 %iger Anlösung in Solventnaphtha auf.

25

Beispiel 1

Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Klarlacks

- 30 Der erfindungsgemäße Klarlack wurde durch Vermischen und Homogenisieren der folgenden Bestandteile hergestellt:

- 222 Gewichtsteile der Methacrylatcopolymerisationslösung (A) des Herstellbeispiels 3,
- 5 - 42,2 Gewichtsteile Setamine ® XL 1268 [harnstoffmodifiziertes Melaminharz (Resimene ® 755 der Firma Monsanto, 80prozentig in Isobutanol) der Firma Akzo Nobel; Gehalt an Thixotropierungsmittel (B): 2,4 Gew.-%],
- 10 - 5,2 Gewichtsteile Tinuvin ® 384 (handelsüblicher UV- Absorber der Firma Ciba Specialty Chemicals, Inc.),
- 2,6 Gewichtsteile Tinuvin ® 123 (handelsüblicher reversibler Radikalfänger, sterisch gehindertes Amin (HALS) der Firma Ciba
- 15 - Specialty Chemicals, Inc.),
- 6,8 Gewichtsteile Nacure ® 5528 (handelsüblicher Katalysator (mit Aminen blockiertes Sulfonsäurederivat) der Firma King),
- 20 - 6,0 Gewichtsteile einer fünfprozentigen Lösung eines handelsüblichen Verlaufmittels auf der Basis Polydimethylsiloxan in Xylol,
- 0,8 Gewichtsteile Byk ® 306 (handelsübliches Additiv der Firma
- 25 - Byk Chemie),
- 31 Gewichtsteile Ethylhexanol
- 15 Gewichtsteile n-Butanol,
- 30 - 3 Gewichtsteile Pine Öl, 85prozentig, und

- 20 Gewichtsteile Butyldiglykol.

Der Klarlack wurde mit dem Gemisch der genannten Lösemittel auf eine
5 Viskosität von 25 Sekunden im DIN 4-Auslaufbecher eingestellt. Dieser
wies hiernach einen Festkörper von 45,5 Gew.-% (eine Stunde
Umluftöfen/130 °C) auf.

Beispiel 2

10

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen farbgebenden Mehrschichtlackierung

Zur Herstellung der Mehrschichtlackierung wurden Prüftafeln aus Stahl,
15 die mit einer Elektrotauchlackierung einer Trockenschichtdicke von 18 bis
22 µm beschichtet waren, mit einem Wasserfüller beschichtet. Die
resultierende Wasserfüllerschicht wurde während 20 Minuten bei 160°C
eingebrannt, so daß eine Füllerlackierung einer Trockenschichtdicke von
35 bis 40 µm resultierte. Die Füllerlackierung wurde anschließend mit
20 einem schwarzen Wasserbasislack der Firma BASF Coatings AG in einer
Schichtdicke von 12 bis 15 µm beschichtet. Die resultierenden
Wasserbasislacksschichten wurden während 10 Minuten bei 80°C
abgelüftet. Hiernach wurde der Klarlack des Beispiels 1 in einer
Schichtdicke von 40 bis 45 µm in einem Kreuzgang mit einer
25 Fließbecherpistole pneumatisch appliziert. Anschließend wurden die
Klarlacksschichten während 10 Minuten bei Raumtemperatur und 10
Minuten bei 80°C abgelüftet und gemeinsam mit den
Wasserbasislacksschichten bei 130 °C Objekttemperatur während 25
Minuten in einem Umluftofen eingebrannt.

30

Für die Prüfung der Benetzung wurden in der vorstehend beschriebenen Weise dünnere Klarlackschichten appliziert und eingebrannt. Die Prüfung ergab, daß eine sehr gute Benetzung bereits bei Schichtdicke unterhalb 20 µm vorhanden war.

5

Für die Prüfung des Verlaufs wurde der Klarlack elektrostatisch vertikal und horizontal auf die Prüftafeln appliziert. Verwendet wurde eine Eco-Bell-Glocke mit Direktaufladung. Der Verlauf wurde visuell als besonders gut beurteilt (sehr glatte Oberfläche). Die dem Fachmann geläufige

10 Messung der Wave-Scan-Werte untermauert dies:

- Long-Wave/Short-Wave bei 40 µm, horizontale Applikation: 8,2/3,9
- Long-Wave/Short-Wave bei 40 µm, vertikale Applikation: 12,1/5,1

15

(Meßgerät: Firma Byk/Gardner – Wave scan plus).

Für die Prüfung der Läuferneigung wurden übliche und bekannte Lochbleche mit diagonaler Lochreihe anstelle der Prüftafeln verwendet.

20 Der Klarlack wurde elektrostatisch in einer Schichtdicke von < 20 µm bis 65 µm appliziert. Verwendet wurde eine Eco-Bell-Glocke mit Direktaufladung. Basislackierung und Klarlackierung wurden in senkrechter Stellung eingebrannt. Erst bei Schichtdicken der Klarlackierungen > 50 µm gab es erste Anzeichen von Läufern; erst bei 55

25 µm erreichten die Läufer einer Länge von 1 cm.

Die resultierende Mehrschichtlackierung war sehr brillant und wies einen Glanz (20 °) nach DIN 67530 von 91 auf.

30 Die Kratzfestigkeit wurde mit Hilfe des Sandtests (vgl. die deutsche Patentanmeldung DE 198 39 453 A 1, Seite 9, Zeilen 1 bis 63) anhand der

vorstehend beschriebenen Prüfbleche beurteilt. Es wurde nach Beschädigung lediglich ein Glanzverlust um 13,5 Einheiten (20 °) auf 77,5 festgestellt, was die hohe Kratzfestigkeit untermauerte. Nach zwei Stunden bei 40 °C stieg der Glanz auf 78,2 und nach zwei Stunden bei 60 °C auf 80,6, was das sehr gute Reflow-Verhalten belegte.

Außerdem wurde die Kratzfestigkeit mit Hilfe des Bürstentests (vgl. die deutsche Patentanmeldung DE 198 39 453 A 1, Seite 9, Zeilen 17 bis 63) anhand der vorstehend beschriebenen Prüfbleche beurteilt. Es wurden
10 nach Beschädigung lediglich ein Glanzverlust um 8,8 Einheiten (20 °) auf 82,2 festgestellt, was die hohe Kratzfestigkeit untermauerte. Nach zwei Stunden bei 40 °C stieg der Glanz auf 85,9 und nach zwei Stunden bei 60 °C auf 89, was das sehr gute Reflow-Verhalten untermauerte.

15 Die Chemikalienbeständigkeit wurde nach BART bestimmt.

Der BART (BASF ACID RESISTANCE TEST) diente der Ermittlung der Beständigkeit von Lackoberflächen gegen Säuren, Laugen und Wassertropfen. Dabei wurde die Beschichtung auf einem Gradientenofen
20 nach der Einbrennung weiteren Temperaturbelastungen ausgesetzt (30 min 40°C, 50°C, 60°C und 70°C). Zuvor wurden die Testsubstanzen (Schwefelsäure 1%-ig, 10%-ig, 36%-ig; schweflige Säure 5%-ig, Salzsäure 10%-ig, Natronlauge 5%-ig, VE (= vollentsalztes) Wasser (1,2,3 bzw. 4 Tropfen) definiert mit einer Dosierpipette aufgebracht. Im
25 Anschluß an die Einwirkung der Substanzen wurden diese unter fließendem Wasser entfernt und die Beschädigungen nach 24 h entsprechend einer vorgegebenen Skala visuell beurteilt:

Benotung	Aussehen
30 0	kein Defekt
1	leichte Markierung

- | | |
|-----|---|
| 2 | Markierung/Vermattung/keine Erweichung |
| 3 | Markierung/Vermattung7Farbtonveränderung/Erweichung |
| 4 | Risse/beginnende Durchätzung |
| 5 5 | Klarlack entfernt |

Es wurde jede einzelne Markierung (Spot) ausgewertet und das Ergebnis für jede Beschichtung in geeigneter Form (z.B. Notensummen für eine Temperatur) festgehalten.

10

Die Ergebnisse des Tests finden sich in der Tabelle.

Der BART untermauert die außerordentliche Säurebeständigkeit der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung bzw. des erfindungsgemäßen

15 Klarlacks.

**Tabelle: Die Säurebeständigkeit der erfindungsgemäßen
Mehrschichtlackierung ML nach BART**

5	Testsubstanz	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
	Schwefelsäure 1%ig	0	0	0	1
	Schwefelsäure 10%ig	0	0	0	2
10	Schwefelsäure 36%ig	0	0	0,5	3
	Salzsäure 10%ig	0	0	0	0
15	Schweflige Säure 5%ig	0	0	0	1
	Natronlauge 5 %ig	0	0	0	0
	VE-Wasser 1	0	0	0	0
20	VE-Wasser 2	0	0	0	0
	VE-Wasser 3	0	0	0	0
25	VE-Wasser 4	0	0	0	0
<hr/>					
	Summe	0	0	0,5	7

Carbamat- und/oder Allophanatgruppen enthaltende, thermisch härtbare, thixotrope Gemische

Patentansprüche

5

1. Carbamat- und/oder Allophanatgruppen enthaltende, thermisch härtbare, thixotrope Gemische, enthaltend

10

(A) mindestens ein Oligomer und/oder Polymer, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Allophanatgruppen, Carbamatgruppen sowie Carbamat- und Allophanatgruppen enthaltenden Oligomeren und Polymeren, und

15

(B) mindestens ein Thixotropierungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Harnstoffderivaten, herstellbar durch Umsetzung mindestens eines Amins und/oder von Wasser mit mindestens einem Isocyanat in der Gegenwart mindestens eines Aminoplastharzes.

20

2. Gemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Harnstoffderivate (B) durch Umsetzung mindestens eines Monoamins mit mindestens einem Polyisocyanat oder durch Umsetzung mindestens eines Polyamins mit mindestens einem Monoisocyanat herstellbar sind.

25

3. Gemische nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Amine aus der Gruppe, bestehend aus acyclischen aliphatischen, aliphatisch-aromatischen, cycloaliphatischen, aliphatisch-cycloaliphatischen und cycloaliphatisch-aromatischen primären und sekundären Monoaminen und Polyaminen, ausgewählt werden.

30

4. Gemische nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Amine aus der Gruppe der Monoamine ausgewählt werden.
- 5 5. Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyisocyanate im statistischen Mittel mindestens 1,8 Isocyanatgruppen pro Molekül enthalten.
6. Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Gemische mindestens eine Kieselsäure als Thixotropierungsmittel (C) enthalten.
- 10 7. Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Netzmittel (D) enthalten.
- 15 8. Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Oligomeren und Polymeren (A) aus der Gruppe, bestehend aus statistisch, alternierend und blockartig aufgebauten, linearen und verzweigten und kammartig aufgebauten (Co)Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren, oder Polyadditionsharzen und Polykondensationsharzen, ausgewählt werden.
- 20 9. Gemische nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die (Co)Polymerisate (A) aus der Gruppe, bestehend aus (Meth)Acrylatcopolymerisaten und Polyvinylestern und die Polyadditionsharze und Polykondensationsharze aus der Gruppe, bestehend aus Polyestern, Alkyden, Polyurethanen, Polylactonen, Polycarbonaten, Polyethern, Epoxidharz-Amin-Addukten, 30 Polyhamstoffen, Polyamiden und Polyimiden, ausgewählt werden.

10. Gemische nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Kieselsäuren (C) aus der Gruppe, bestehend aus modifizierten pyrogenen, hydrophilen und hydrophoben, transparenten Kieselsäuren, ausgewählt werden.
- 5
11. Gemische nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Netzmittel aus der Gruppe, bestehend aus Siloxanen, fluorhaltigen Verbindungen, Carbonsäurehalbestern, Phosphorsäureestern, Polyacrylsäuren und deren Copolymeren sowie Polyurethanen, ausgewählt werden.
- 10
12. Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Vernetzungsmittel enthalten, das im statistischen Mittel mindestens zwei zu Carbamat- und Allophanatgruppen komplementäre reaktive funktionelle Gruppen im Molekül aufweist.
- 15
13. Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Oligomeren und Polymeren (A) im statistischen Mittel mindestens eine zu Carbamat- und Allophanatgruppen komplementäre reaktive funktionelle Gruppe im Molekül aufweisen.
- 20
14. Gemische nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß die komplementären reaktiven funktionellen Gruppen aus der Gruppe, bestehend aus N-Methylolgruppen und N-Methylolethergruppen, ausgewählt werden.
- 25
15. Verfahren zur Herstellung der Carbamat- und/oder Allophanatgruppen enthaltenden, thermisch härtbaren, thixotropen Gemische gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 durch Vermischen
- 30

- der Bestandteile (A) und (B) sowie ggf. (C), (D), mindestens eines Vernetzungsmittels und/oder mindestens eines Zusatzstoffs, dadurch gekennzeichnet, daß das Thixotropierungsmittel (B) durch Umsetzung mindestens eines Amins und/oder von Wasser mit
5 mindestens einem Polyisocyanat oder durch Umsetzung mindestens eines Polyamins mit mindestens einem Monoisocyanat in der Gegenwart mindestens eines Aminoplastharzes hergestellt wird.
- 10 16. Verwendung der Carbamat- und/oder Allophanatgruppen enthaltenden, thermisch härtbaren, thixotropen Gemische gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen.
- 15 17. Verwendung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsstoffe als Klarlacke verwendet werden.
18. Verwendung nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen auf
20 den Gebieten der Kraftfahrzeugserienlackierung, der Kraftfahrzeugreparaturlackierung, der Beschichtung von Bauwerken im Innen- und Außenbereich, der Lackierung von Möbeln, Fenstern oder Türen und der industriellen Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating, der Imprägnierung oder
25 Beschichtung elektrotechnischer Bauteile und der Beschichtung von weißer Ware, inklusive Haushaltsgeräte, Heizkessel und Radiatoren, verwendet werden.

NOTAL APPLICATION NO

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/54 C09D201/02 C09D5/04

B. FIELDS SEARCHED

IPC 7 C08G C09D

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 915 113 A (BASF CORP) 12 May 1999 (1999-05-12) paragraphs '0032!-'0034!, '0051!; claims 1,7,15	1-18
A	EP 0 767 187 A (BASF CORP) 9 April 1997 (1997-04-09) column 2, line 15 -column 3, line 8 claims 1-5,26	1-18
A	DE 198 39 453 A (BASF COATINGS AG) 2 March 2000 (2000-03-02) cited in the application examples 1,2 claims 1-8	1-18

☒ Patent family members are listed in annex.

& document member of the same patent family

10/09/2002

Heidenhain, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 02/04933

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00 31194 A (PPG IND OHIO INC) 2 June 2000 (2000-06-02) cited in the application page 2, line 6 -page 2, line 29 page 12, line 27 -page 13, line 19 claims 1,15	1-18
A	EP 0 198 519 A (AKZO NV) 22 October 1986 (1986-10-22) cited in the application column 1, line 22 -column 2, line 4 example 6 claims 1-5	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/04933

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0915113	A	12-05-1999	US 5907024 A	25-05-1999
			US 5945499 A	31-08-1999
			EP 0915113 A1	12-05-1999
			JP 2000204316 A	25-07-2000
EP 0767187	A	09-04-1997	US 5854385 A	29-12-1998
			AU 721833 B2	13-07-2000
			AU 6805096 A	10-04-1997
			BR 9605018 A	23-06-1998
			CA 2187225 A1	07-04-1997
			CN 1150965 A , B	04-06-1997
			EP 0767187 A1	09-04-1997
			JP 9221636 A	26-08-1997
			US 6084038 A	04-07-2000
			US 6160058 A	12-12-2000
			US 6080825 A	27-06-2000
			US 5994479 A	30-11-1999
DE 19839453	A	02-03-2000	DE 19839453 A1	02-03-2000
			BR 9913177 A	15-05-2001
			WO 0012578 A1	09-03-2000
			EP 1117716 A1	25-07-2001
			JP 2002523577 T	30-07-2002
WO 0031194	A	02-06-2000	US 6111001 A	29-08-2000
			AU 1822200 A	13-06-2000
			BR 9916863 A	21-08-2001
			EP 1133536 A1	19-09-2001
			WO 0031194 A1	02-06-2000
EP 0198519	A	22-10-1986	NL 8500476 A	16-09-1986
			AT 49415 T	15-01-1990
			AU 572383 B2	05-05-1988
			AU 5377086 A	28-08-1986
			BR 8600700 A	29-10-1986
			CA 1282890 A1	09-04-1991
			CN 86101015 A , B	20-08-1986
			DE 3668181 D1	15-02-1990
			EP 0198519 A1	22-10-1986
			ES 552167 D0	01-04-1988
			ES 8802176 A1	16-06-1988
			JP 1926538 C	25-04-1995
			JP 6051851 B	06-07-1994
			JP 61192774 A	27-08-1986
			US 4851294 A	25-07-1989
			ZA 8601280 A	29-10-1986

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/54 C09D201/02 C09D5/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 915 113 A (BASF CORP) 12. Mai 1999 (1999-05-12) Absätze '0032!-'0034!, '0051!; Ansprüche 1,7,15	1-18
A	EP 0 767 187 A (BASF CORP) 9. April 1997 (1997-04-09) Spalte 2, Zeile 15 -Spalte 3, Zeile 8 Ansprüche 1-5,26	1-18
A	DE 198 39 453 A (BASF COATINGS AG) 2. März 2000 (2000-03-02) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1,2 Ansprüche 1-8	1-18
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. August 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/09/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Heidenhain, R

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 00 31194 A (PPG IND OHIO INC) 2. Juni 2000 (2000-06-02) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 6 -Seite 2, Zeile 29 Seite 12, Zeile 27 -Seite 13, Zeile 19 Ansprüche 1,15	1-18
A	EP 0 198 519 A (AKZO NV) 22. Oktober 1986 (1986-10-22) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 22 -Spalte 2, Zeile 4 Beispiel 6 Ansprüche 1-5	1-18

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 02/04933

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0915113 A	12-05-1999	US 5907024 A US 5945499 A EP 0915113 A1 JP 2000204316 A	25-05-1999 31-08-1999 12-05-1999 25-07-2000
EP 0767187 A	09-04-1997	US 5854385 A AU 721833 B2 AU 6805096 A BR 9605018 A CA 2187225 A1 CN 1150965 A ,B EP 0767187 A1 JP 9221636 A US 6084038 A US 6160058 A US 6080825 A US 5994479 A	29-12-1998 13-07-2000 10-04-1997 23-06-1998 07-04-1997 04-06-1997 09-04-1997 26-08-1997 04-07-2000 12-12-2000 27-06-2000 30-11-1999
DE 19839453 A	02-03-2000	DE 19839453 A1 BR 9913177 A WO 0012578 A1 EP 1117716 A1 JP 2002523577 T	02-03-2000 15-05-2001 09-03-2000 25-07-2001 30-07-2002
WO 0031194 A	02-06-2000	US 6111001 A AU 1822200 A BR 9916863 A EP 1133536 A1 WO 0031194 A1	29-08-2000 13-06-2000 21-08-2001 19-09-2001 02-06-2000
EP 0198519 A	22-10-1986	NL 8500476 A AT 49415 T AU 572383 B2 AU 5377086 A BR 8600700 A CA 1282890 A1 CN 86101015 A ,B DE 3668181 D1 EP 0198519 A1 ES 552167 D0 ES 8802176 A1 JP 1926538 C JP 6051851 B JP 61192774 A US 4851294 A ZA 8601280 A	16-09-1986 15-01-1990 05-05-1988 28-08-1986 29-10-1986 09-04-1991 20-08-1986 15-02-1990 22-10-1986 01-04-1988 16-06-1988 25-04-1995 06-07-1994 27-08-1986 25-07-1989 29-10-1986